

⑫ 公開特許公報 (A) 昭60-53566

⑬ Int.Cl.
C 09 B 47/26
67/44識別記号
厅内整理番号
6464-4H
A-6464-4H

⑭ 公開 昭和60年(1985)3月27日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 染料濃厚溶液

⑯ 特願 昭58-160290

⑯ 出願 昭58(1983)9月2日

⑰ 発明者 杉浦 裕之 東京都北区神谷町3丁目7番6号 保土谷化学工業株式会社東京工場内

⑰ 発明者 西野 智良 東京都北区神谷町3丁目7番6号 保土谷化学工業株式会社東京工場内

⑰ 発明者 小林 利己 東京都北区神谷町3丁目7番6号 保土谷化学工業株式会社東京工場内

⑰ 発明者 仁田 智之 東京都港区虎ノ門1丁目4番2号 保土谷化学工業株式会社内

⑰ 出願人 保土谷化学工業株式会社 東京都港区虎ノ門1丁目4番2号

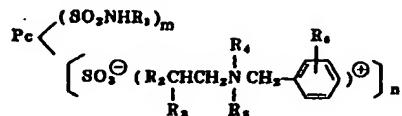
明細書

1. 発明の名称

染料濃厚溶液

2. 特許請求の範囲

1. 色素剤として下記一般式



(式中、Pcは含金属フタロシアニン基であり、R₁は水素原子または炭素数1から4までの少なくとも水酸基1個を有する低級アルキル基、R₂は炭素数1.0から1.2の脂肪族炭化水素基またはこれら炭素数の混合された脂肪族炭化水素基を意味し、R₃は水素原子、低級アルキル基、または水酸基を表す。R₄およびR₅はともに水素原子、または低級アルキル基であり、R₄とR₅とは同時に等しくとも、たがいに異なつていてもよい。R₆は低級アルキル基またはアルコキシ基である。mは1~

2の数、nは2~3の数であり、m+nは4である。)で表わされる含金属フタロシアニン染料を、アルコール系および/またはセロソルブ系溶剤に高濃度に溶解したことを特徴とする安定な染料濃厚溶液。

3. 発明の詳細な説明

本発明はアルコール系溶剤およびセロソルブ系溶剤またはこれら溶剤の混合物に高濃度に溶解し、かつ経時的に安定な染料濃厚溶液に関するものである。含金属フタロシアニンは、その性能がきわめて優れていることから青色色素剤の主力として、顔料を始めその他に多量に使用されている。しかし有機溶剤に対する溶解性に乏しいため、この改良方法として含金属フタロシアニンをスルホン化し、これに各種のアミンを付加して溶解性を増大させる試みは、例えば特公昭44-5218号明細書に記載があるように數多く行なわれている。しかしながら、これらアミン化された含金属フタロシアニンの有機溶剤に対する溶解性は改良されてはいるが、経時安定性は十分ではなく時間の経

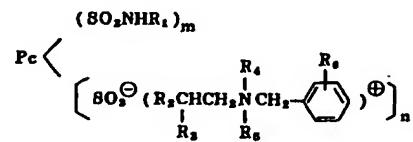
過とともに染料の結晶が析出したり、あるいは品質の劣化を引き起す。特に鋼フタロシアニンはボールペン用インキの青色着色染料として使用されており、この溶剤としてアルコール系、セロソルブ系その他の種々の溶剤が使用されているが、いずれも経時安定性に難点がある。

ボールペンは現在、文具類輸出の有力な商品としてアメリカを始めとして東南アジア、中近東など世界各地に輸出されている。したがつて、東南アジアのような高温多湿地域、または中近東のような高湿乾燥地域などに輸出された場合、着色剤である染料の前記溶剤に対する溶解度が低く経時安定性が十分でないと、染料の析出が起り難記不能となる。この対策として溶剤に対する染料の使用量を少なくすることも考えられるが、この場合溶解度が薄くなる欠点がある。

本発明者らはこのような問題点を解決するため、アルコール系および/またはセロソルブ系溶剤に高濃度に溶解し、かつ経時変化のない含金属フタロシアニン染料の研究を行なつた結果、該染料と

特定のアミン類とが結合したものが前記問題点を解決しうることを見い出した。

すなわち本発明は下記一般式



(式中、Pcは含金属フタロシアニン基であり、R₁は水素原子または炭素数1から4までの少なくとも水酸基1個を有する低級アルキル基、R₂は炭素数10から12の脂肪族炭化水素基またはこれら炭素数の混合された脂肪族炭化水素基を意味し、R₃は水素原子、低級アルキル基、または水酸基を表わす。R₄およびR₅はともに水素原子、または低級アルキル基であり、R₄とR₅とは同時に等しくとも、たがいに異なつてもよい。R₆は低級アルキル基、アルコキシ基である。nは1~2の数、mは2~3の数であり、m+nはである。)

で表わされるスルホン化された含金属フタロシアニン染料のアミン付加物である。これらのアミン付加染料はアルコール系、セロソルブ系溶剤およびこれら溶剤の混合物に高濃度に溶解し、これより調製したボールペンインキは高温多湿、あるいは高湿乾燥の条件下に長期間放置しても、全く経時変化はなく品質劣化も認められなかつた。これらの結果は、従来の含金属フタロシアニン染料を使用したボールペンインキには見られない特徴である。このような優れた溶解性、経時安定性の生まれる原因是、はつきり確定できないが比較的分子量の低いアミンが共有結合で結合し、一方比較的分子量の高いベンザルコニウム型4級アミンが塩基結合で結合し、かつ二つのアミンの相互の結合が適正であるためと考えられる。

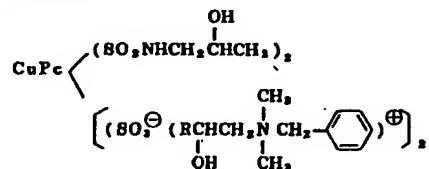
これらの染料の製法は、例えば特公昭45-7665号明細書に記載ある方法などにより容易に製造しうる。すなわち、含金属フタロシアニン染料をクロルスルホン酸でクロルスルホン化し、これに前記の各種アミンを反応させた後、残りの

クロルスルホン基を加水分解してスルホン基とし、これに前記各種アミンの塩を反応させることにより製造することができる。

以下実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

実施例 1

下記構造式



(式中、CuPcは銅フタロシアニンを表わし、RはC₁₂H₂₅とC₁₆H₃₃との44%対56%の割合の混合物)で表わされる銅フタロシアニン染料を、フェニルセロソルブとベンジルアルコール1対4の混合溶剤に加えて溶解したところ、50%の濃厚溶液がえられた。この結果より次のような組成のボールペンインキを調製した。

ハイラブクチ 111 (日立化成製品)	200
ポリビニルビロリドン	190
ベンジルアルコール	400
エニルセロソルブ	100
前記 銅フタロシアニン染料	150
Spilon Violet C-RH (保土谷化学製品)	60
Spilon Blue C-RH (保土谷化学製品)	90

比較のため A 社の染料と B 社の銅フタロシアニン染料とを、銅フタロシアニン染料に換えて、他の組成は同一のインキをそれぞれ調製した。次にこれら 3 つのインキを二種類のボールペンチップに詰め経時安定性の比較試験を行なつた。結果を表-1 に示す。

卷一

		タップ	経過日数	3週	4週	5週	6週	7週
A社染料	クロム(三菱船錠鉄)		○	△	×	×	×	
	インキ	ハイタツ()	○	○	○	△	×	
B社染料	クロム()		△	△	×	×	×	
	インキ	ハイタツ()	○	○	○	○	△	
本発明	クロム()		○	○	○	○	○	
染料インキ	ハイタツ()		○	○	○	○	○	

試験は 60°C.、相対湿度 60% の条件下で保存し、ボールペン筆記試験機（オート耐用品）で筆記性を試験した。

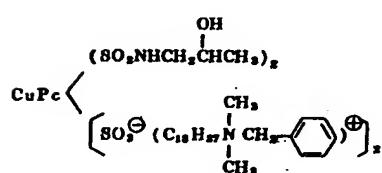
○：筆記性良好

* : 錄配往不良

またこの染料を用いた薄厚溶液は最大吸収波長
 $667 \text{ m}\mu$ 、分子吸光係数 (ϵ) 1.26×10^5 を有し、
 耐光性、耐熱性も優れていた。

寒 风 例 2

下篇 银器类



で表わされる銅フタロシアニン染料を用い、フェニルセロソルブとベンジルアルコールの2対3の混合溶剤に溶解したところ、55%の濃厚溶液がえられた。この染料を用いて実施例1と同様に、インキを調製し、またA社、B社の染料も同様にインキを調製し、経時安定性試験を行なつた。結果を表-2に示す。

またこの染料を用いた濃厚溶液は最大吸収波長 $667 \text{ m}\mu$ 、分子吸光係数 (ϵ) 1.24×10^5 を有し、耐光性、耐熱性も優れていた。

保圭翁化筆王雲株詩合集

卷一 2

		経過日数	5週	4週	5週	6週	7週
		チップ	△	○	△	○	△
A社染料	クロム(三菱鉛筆鉛筆)	○	△	×	×	×	×
	インキ	ハイタフク(△)	○	○	○	△	×
B社染料	クロム(△)	△	△	×	×	×	×
	インキ	ハイタフク(△)	○	○	○	○	△
本強明	クロム(△)	○	○	○	○	○	○
染料インキ	ハイタフク(△)	○	○	○	○	○	○